

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/015812

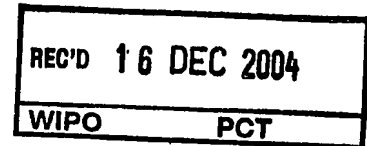
26.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 7 2 1 4 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 2 1 4 3]



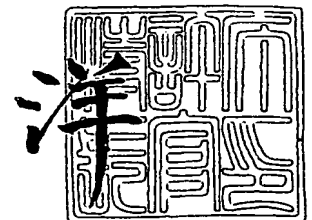
出 願 人
Applicant(s): 東 亞 合 成 株 式 有 限 公 司

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 Y51031G2
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社高分子
 材料研究所内
 【氏名】 林 克洋
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社高分子
 材料研究所内
 【氏名】 森 嘉男
【特許出願人】
 【識別番号】 000003034
 【氏名又は名称】 東亜合成株式会社
 【代表者】 山寺 炳彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043432
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

グラフト側鎖がその分岐点の他端にのみイオン性官能基を有し、主鎖は疎水性単量体を必須成分とし、所望によりその他の共重合可能な単量体を構成成分とする重量平均分子量 1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 のグラフト共重合体からなることを特徴とする分散剤。

【請求項 2】

前記グラフト側鎖の重量平均分子量が 2 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の分散剤。

【請求項 3】

前記グラフト共重合体において、構成するグラフト側鎖の含有割合が 3 0 ~ 9 9 質量%、それに対応して主鎖を構成する単量体の合計質量が 7 0 ~ 1 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の分散剤。

【請求項 4】

前記グラフト側鎖がポリアルキレンオキサイド構造又はポリエステル構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の分散剤。

【請求項 5】

前記グラフト側鎖のイオン性官能基がアニオン性官能基であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の分散剤。

【請求項 6】

前記グラフト側鎖がマクロモノマーからなることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の分散剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の分散剤、着色剤及び水性媒体から構成されることを特徴とする水性インク。

【書類名】明細書

【発明の名称】分散剤及び水性インク

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散粘度が低く保存安定性に優れた分散剤及び当該分散剤を含有する水性インクに関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機顔料用、掘削泥水用、セメント用或いは洗剤ビルダー用等として、各々の分散質を良好且つ安定に分散させるために、特定の高分子重合体からなる分散剤が使用されている。水性ボールペンやインクジェット記録用に用いられる水性インクでは、分散質である顔料を水性媒体中に分散させるために、特定の高分子重合体を分散剤としている。

【0003】

有機顔料等の分散剤では、高分子重合体が顔料などの分散質に対して親和性を有する疎水性領域、および水性媒体に対して親和性を有する親水性領域を兼ね備える界面活性的な機能を有していることが重要であり、スチレンなどの芳香族単量体や（メタ）アクリル酸アルキルエステル類などを構成単位とする疎水性マクロモノマーと親水性モノマーからなるグラフト共重合体や、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類などの単量体を含有する親水性マクロモノマーと疎水性モノマーからなるグラフト共重合体が知られている（特許文献1参照）。

【0004】

同様に、疎水性モノマーからなる主鎖と、この主鎖に結合する主鎖より親水的なマクロモノマー由来の側鎖を有するグラフト共重合体からなる顔料分散剤（特許文献2参照）や、芳香族単量体とカーボンブラック反応性基を有する主鎖にポリシロキサン構造、ポリエーテル構造、ポリエステル構造やポリアミド構造からなる側鎖を有する共重合体からなるカーボンブラック分散剤が開示されている（特許文献3及び4参照）。そのほか、ラクトン又はオキシ酸縮合物やポリアルキレングリコールを側鎖に有する顔料分散剤（特許文献5参照）や、スチレンなど芳香環を有する単量体と、ヒドロキシエチルメタクリレートなど水酸基を有する単量体を共重合させた後、水酸基に酸無水物を付加させて得たアニオン性高分子重合体が、オフセット印刷用インクの顔料分散剤として開示されている（特許文献6参照）。

【0005】

しかしながら、上記に示されるグラフト共重合体を使用して調製した水性インクの場合、着色剤の十分な分散安定性が得られず、特に温度など、環境の変化により分散状態を崩壊しやすい。それに加えて特許文献1や2に記載されている顔料分散剤は水性媒体中に溶解させるために疎水鎖にも比較的多量のイオン性官能基を導入する、もしくは疎水性成分量を少なくしなくてはならない。また、特許文献2～特許文献4に記載されている非イオン性の親水性側鎖を有するグラフト共重合体では、静電的斥力が得られないため分散直後の分散性を長期間保つことが困難となる。

【特許文献1】特開平6-100810（第3-5頁）

【特許文献2】特表平10-502097（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開平9-59331（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開平9-272706（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開昭60-161464（特許請求の範囲）

【特許文献6】特開平11-12528（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

顔料などの分散質を分散媒である水性媒体中に分散させる場合、優れた分散性能を得る

ためには、疎水性基と親水性基を有する高分子重合体の構造設計が重要である。分散質への吸着部である疎水性領域と分散媒中への溶解性及び分散質同士の静電的斥力を与える親水性領域とが、高分子重合体の構造上あまりにも近くに存在すると、各々の性質を打ち消し合ったり、または、高分子重合体中の親水性領域が分散質の表面電荷の影響を受けやすいため分散媒中で良好な分散性が得られなくなる。そこで、高分子重合体中での分散質への吸着領域と分散媒への親和性領域との間にスペーサーを介するなどして、それぞれの影響を受けにくくする必要がある。

【0007】

本発明は、前記の従来技術の欠点を改良する目的でなされたもので、顔料などの分散質の水性媒体中への分散性に優れ、且つ長期に亘って安定的に分散状態を維持し得るグラフト共重合体からなる分散剤及び当該分散剤を含有する水性インクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、荷電領域を制限した、グラフト側鎖がその分岐点の他端にのみ電荷を有するグラフト共重合体を分散剤として使用することにより、顔料などの分散質が水性媒体などへの分散性に優れ、且つ長期に亘って安定的に分散状態を維持し得ることを見出し、本発明を完成させたのである。

尚、本明細書においては、アクリル酸又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートとして表す。

【発明の効果】

【0009】

本発明の分散剤は、グラフト共重合体の側鎖がその分岐点の他端にのみ電荷を有することによって、着色剤などの分散質との吸着性能と、水性媒体などの分散媒への親和力を各々役割分担することができ、主鎖と側鎖の働きがお互いに打ち消し合うことなく、顔料などの分散質が安定に分散された水性インクなどの分散液が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、グラフト側鎖がその分岐点の他端にのみイオン性官能基を有するグラフト共重合体から構成されることを特徴とする分散剤、及び当該分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インクである。

【0011】

〔1〕分散剤

本発明の分散剤は、グラフト側鎖がその分岐点の他端にのみイオン性官能基を有し、主鎖が疎水性単量体を必須成分とし、所望によりその他の共重合可能な単量体を構成成分とするグラフト共重合体である。

【0012】

<1>グラフト側鎖

本発明のグラフト共重合体を構成する側鎖は、その分岐点の他端にのみイオン性官能基を有するものである。イオン性官能基としてはカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等のアニオン性官能基、もしくは1級、2級、3級アミノ基、又は4級アンモニウム基等のカチオン性官能基が挙げられる。

尚、上記の側鎖は一種類のみでも或いは二種類以上であってもよい。

【0013】

本発明のグラフト共重合体を構成する側鎖の重量平均分子量は200～10,000の範囲が好ましく、200～1,000の範囲がより好ましい。200未満では主鎖と側鎖末端の電荷が近すぎることにより、顔料などの分散質への吸着と水性媒体への分散のバランスがとれず、分散粘度が高くなったり、経時の分散安定性が得られない。10,000を超えると側鎖末端の静電的斥力が弱まり経時の分散安定性が悪化する。

【0014】

また、本発明のグラフト共重合体を構成する側鎖は、その骨格がポリアルキレンオキサ

イド構造又はポリエステル構造であることが好ましく、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリ（エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド；ランダム型）、ポリエチレンオキサイド－ポリプロピレンオキサイド（ブロック型）、ポリラクトンであることがより好ましい。

【0015】

グラフト共重合体の合成方法には、マクロモノマー法、イオン重合法、連鎖移動法、放射線によって高分子に活性点を作りモノマーを重合する方法等が従来から知られているが、本発明のグラフト共重合体を合成するには、側鎖末端へのイオン性官能基の導入の容易さ、主鎖と側鎖の重合度の調整及び主鎖と側鎖の連結構造の調整を容易に行えるマクロモノマー法が最適である。

【0016】

分岐点の他端にのみイオン性官能基を有するグラフト側鎖は、 ω 位に官能基を有するマクロモノマー（以下、 ω 位官能基含有マクロモノマーという）を出発原料とした上記のマクロモノマー法でも調製することができる。官能基としては、イオン性基を導入しやすいこと、もしくはそれ自身がイオン性官能基であることから水酸基又はカルボキシル基が好ましい。

【0017】

ω 位官能基含有マクロモノマーの具体例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類、ポリラクトン（メタ）アクリレート等のポリエステル（メタ）アクリレート類などの ω －ヒドロキシルマクロモノマーが挙げられる。

その他、（メタ）アクリル酸とラクトンや酸エポキシドとを反応させる方法や α 、 ω －ジカルボン酸とヒドロキシル基を有する不飽和単量体とを反応させる方法等により得られる ω －カルボキシルマクロモノマーが挙げられる。

【0018】

ω －ヒドロキシルマクロモノマーは、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水トリメリット酸等の環状酸無水物と反応させることによってイオン性官能基が付加され、 ω －カルボキシルマクロモノマーとすることが可能である。

その他、 ω －ヒドロキシルマクロモノマーの水酸基を介して、スルホン酸基、リン酸基等のイオン性官能基を付加することによって、 ω 位にアニオン性官能基を有するマクロモノマーを調製することも可能である。

【0019】

さらに、上記の ω 位イオン性基含有マクロモノマーのイオン性基はカチオン性基でもよく、例えば、 ω －ヒドロキシルマクロモノマーや ω －カルボキシルマクロモノマーなどに、エポキシアミン類又はエポキシアンモニウム類を反応させることによって ω －アミノマクロモノマーや ω －アンモニウムマクロモノマーなどの ω 位にカチオン性官能基を有するマクロモノマーを得ることができる。

【0020】

エポキシアミン類としては、グリシジルジメチルアミン、グリシジルジエチルアミン等が挙げられ、エポキシアンモニウム類としてはグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、トリエチルグリシジルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0021】

<2>主鎖

本発明のグラフト共重合体を構成する主鎖は、疎水性単量体を必須成分とし、所望によりその他の共重合可能な単量体を構成成分とする。

【0022】

(A) 疎水性単量体

本発明のグラフト共重合体の主鎖を構成する疎水性単量体としては、スチレン系単量体

、フェニル基含有（メタ）アクリレート類、フェニル基含有マレイミド類等の芳香族基含有単量体、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類等が挙げられる。

【0023】

スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

フェニル基含有（メタ）アクリレート類の具体例としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェニルエチレンオキサイド付加物（メタ）アクリレート等が挙げられる。

フェニル基含有マレイミド類等の具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-（2-クロロフェニル）マレイミド等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステル類の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

尚、上記の疎水性単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

【0024】

(B) その他の単量体

本発明のグラフト共重合体を構成する主鎖は、前記（A）疎水性単量体を必須成分とするが、所望によりその他の単量体を構成成分とすることができる。その他の単量体としては、（A）疎水性単量体以外の非イオン性単量体や後記の水性インクを構成する着色剤などの分散質と反対のイオン性を有するイオン性単量体などが挙げられる。

【0025】

前記（A）疎水性単量体以外の非イオン性単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類；（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。また、1分子中に2個以上のビニル基を有する、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロキシエチルホスフェイト、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルサッカロース等の架橋性単量体等を含んでもよい。

【0026】

イオン性単量体は、アニオン性単量体及びカチオン性単量体が挙げられるが、アニオン性単量体としては、不飽和カルボン酸単量体、不飽和スルホン酸単量体及び不飽和リン酸単量体等が挙げられる。

【0027】

不飽和カルボン酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等またはそれらの無水物及び塩等が挙げられる。

不飽和スルホン酸単量体の具体例としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリル酸エステル、ビス-（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫酸及びそれらの塩等が挙げられる。

不飽和リン酸単量体の具体例としては、ビニルホスホン酸、ビス（メタアクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

。

尚、上記のアニオン性単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

【0028】

カチオン性単量体としては、不飽和3級アミン含有単量体、不飽和アンモニウム塩含有単量体等が挙げられる。

【0029】

不飽和3級アミン含有単量体の具体例としては、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類；N，N-ジメチルアミノスチレン、N，N-ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N，N-ジメチルアミノメチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジエチルアミノメチルアクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピルアクリレート等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

【0030】

不飽和アンモニウム塩含有単量体の具体例としては、上記不飽和3級アミン含有単量体を、ハロゲン化アルキル（アルキル基：C1～18、ハロゲン原子：塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）；塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化ベンジル；メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸エステル（アルキル基：C1～18）；ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のアリースルホン酸アルキルエステル（アルキル基：C1～18）；硫酸ジアルキル（アルキル基：C1～4）等4級化剤で4級化させたもの等が挙げられる。これらのカチオン性単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

尚、上記のその他の単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

【0031】

本発明のグラフト共重合体において、構成するグラフト側鎖の含有割合が30～99質量%、それに対応して主鎖を構成する単量体の合計質量が70～1質量%であることが好ましく、さらに好ましくは構成するグラフト側鎖の含有割合が50～95質量%、それに対応して主鎖を構成する単量体の合計質量が50～5質量%である。主鎖を構成する単量体の合計質量が1質量%未満では着色剤などの分散質への吸着力が小さく分散剤として機能しなくなり、主鎖を構成する単量体の合計質量が70質量%を超えると分散質粒子間の架橋を引き起こし、分散質を凝集させる働きをする場合がある。さらに、当該グラフト共重合体を構成するグラフト側鎖が30質量%未満では十分な量の側鎖を導入することができず、静電的斥力が確保できず分散剤として機能しなくなる。

【0032】

本発明のグラフト共重合体の合成は、重合操作および分子量の調整が容易なことから、ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、また疎水性単量体が水に溶解しにくいことから、有機溶剤中で重合させる溶液重合法がさらに好ましい。

溶液重合法でラジカル重合を行う際に好ましい溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、イソプロパノール、エタノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびヘキサメチルホスホアミド等が挙げられ、より好ましくは、ケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤およびアルコール系溶剤である。

【0033】

ラジカル重合開始剤としては、一般に用いられているものなら使用可能で、具体的には、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、非シアノ系のジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。分子量の制御がしやすく、分解温度の低い有機過酸化物やアゾ系化合物が好ましく、特にアゾ系化合物がより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体の総質量に対して、1~15質量%が好ましく、さらに好ましくは5~10質量%である。

【0034】

また、グラフト共重合体の分子量を調整するために、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、チオグリセロール等の連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。

【0035】

好ましい重合温度は50~150℃、さらに好ましくは60~100℃である。好ましい重合時間は5~25時間である。本発明のグラフト共重合体の分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフによる重量平均分子量で1,000~100,000が好ましく、適度な分散性及び適度な溶液粘度が得られる点で、1,000~50,000の範囲がより好ましい。重量平均分子量が1,000未満の重合体では十分な分散効果が得られなくなり、また、重量平均分子量が100,000を超えると、粘性が増加し不溶解となったり塊状物質を生成し、分散剤として機能しなくなる。

【0036】

本発明のグラフト共重合体の好ましいイオン性基の必要量は、アニオン性基の場合、酸価として50~300mg-KOH/gであり、さらに好ましくは80~250mg-KOH/gである。酸価が50mg-KOH/g未満の重合体では十分な静電的斥力が得られず経時の分散安定性が得られなくなり、また、酸価が300mg-KOH/gを超えると重合体自身の親水性が大きくなり、界面活性的な効果が薄れ、分散剤として機能しなくなる。

【0037】

本発明の分散剤は、様々な用途に使用可能であり、例えば、セラミック粒子用分散剤、農薬粒剤用分散剤、泥土用分散剤、セメント用分散剤、スケール分散用分散剤、洗剤ビルダー用分散剤、無機顔料用分散剤及び有機顔料用分散剤等が挙げられる。

【0038】

それぞれの用途の具体例を挙げると、セラミック粒子用としてはフェライト製造工程用、農薬粒剤用としては殺虫剤、殺菌剤、除草剤及び殺ダニ剤等の農薬粒の分散剤が挙げられる。そのほか、泥土用としては掘削泥水用分散剤、下水汚泥ケーキ用及び浄水汚泥ケーキ用分散剤、セメント用としてはモルタル用分散剤及びコンクリート用分散剤、スケール分散用としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム及びシリカ等のスケール分散剤、洗剤ビルダー用としては、衣料用粉洗剤、衣料用液体洗剤、食器用液体洗剤、漂白粉洗剤及び漂白液体洗剤等の洗剤ビルダー等の洗浄剤添加分散剤などが挙げられる。

【0039】

無機顔料用としては、炭酸カルシウム湿式粉碎用、炭酸カルシウム乾式粉碎用、軽質炭酸カルシウム製造工程用、リサイクルスラッジ及び苛性化軽質炭酸カルシウム製造工程用分散剤などが挙げられ、有機顔料用としては、水性インク用顔料分散剤などが挙げられる。

【0040】

本発明の分散剤の使用方法としては、通常の方法に従えば良く、分散質を含む液に、分散剤、分散剤と水、又は分散剤水溶液を添加して、攪拌・混合する方法、分散剤水溶液中

に、粉体状の分散質又は分散質を含む液を添加して攪拌・混合する方法等が挙げられる。

以下に、本発明の分散剤を水性インク用顔料分散剤とした具体例で説明する。

【0041】

[2] 水性インク

本発明の水性インクは、前記[1]で記述した分散剤のほか、着色剤及び水性媒体が必須成分として含有される。

【0042】

本発明の水性インクに用いる着色剤とは、染料又は水系溶媒に不溶な顔料のいずれかである。

染料には水溶性染料及び疎水性染料があるが、耐水性の観点から疎水性染料のほうが好ましい。このように、着色剤としては、疎水性染料または水系溶媒に不溶な顔料が好ましいが、さらに耐候性の観点から、顔料のほうがより好ましい。

【0043】

疎水性染料としては、油性染料、分散染料等が挙げられる。これらは、重合体粒子に含有させて得られた重合体粒子の水分散体および分散剤を用いて水中に分散させた水分散体のいずれにも好適に使用し得るものである。油性染料の具体例としては、C.I. solvent Black, C.I. solvent Yellow, C.I. solvent Red, C.I. solvent Violet, C.I. solvent Blue, C.I. solvent Green, C.I. solvent Orange等が挙げられる。分散染料としては、C.I. dispersion Yellow, C.I. dispersion Orange, C.I. dispersion Red, C.I. dispersion Violet, C.I. dispersion Green等が挙げられる。

【0044】

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。これらは、必要に応じて、単独で、または組み合わせて用いることができる。

【0045】

顔料の分散粒子径は、好ましくは、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ である。分散粒子径が $0.005\mu\text{m}$ 以下では分散を安定化させるために分散剤をより多く必要とし顔料自身の性能が発揮できず、また、 $15\mu\text{m}$ 以上では分散状態を安定に保つことが困難となる。

【0046】

無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン等の金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクでは、カーボンブラックが好ましい。

【0047】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。具体的には、No.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, No.2200B (以上三菱化学製)、RAVEN1255 (コロンビア社製)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L (以上キャボット社製)、Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S160, Color Black S170, Color Black S150, Color Black FW200, Color Black FW2, Color Black FW2V, Printex35, Printex75, PrintexL6, Printex95, Printex U (以上デグサ社製)等が挙げられる。

【0048】

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

【0049】

有機顔料の具体例としては、C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 128等の黄色顔料、C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48(Ca), C.I. Pigment Red 48(Mn), C.I. Pigment Red 57(Ca), C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 122等のマ

ゼンタ色顔料、C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Blue 22、C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 6等のシアン色顔料等が挙げられる。

【0050】

水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒が好適である。水は、イオン交換水（脱イオン水）であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

尚、上記の水溶性有機溶剤は、必要に応じ、単独で、或いは二種以上を組み合わせることができる。

【0051】

本発明の水性インクは、前記の分散剤、着色剤及び水性媒体以外のその他の成分として、通常水性インクに添加される公知慣用の各種添加剤を添加してもよい。このような添加剤には、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、沈降防止剤、キレート剤、増粘剤、防食剤、酸化防止剤等が挙げられる。界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアシルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、アルキルペタイン、アルキルアミンオキサイド等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0052】

本発明の水性インクに含まれる前記の分散剤の量は、インク全質量に対して、0.1~30質量%の範囲が好ましく、1~15質量%の範囲がより好ましい。また、水性インクに含まれる着色剤の量は、0.1~30質量%の範囲が好ましく、1~15質量%の範囲がより好ましい。

本発明の水性インクに含まれる前記の分散剤と着色剤の含有比率は、1:1~1:30（質量比）の範囲であることが好ましく、1:2~1:15であることがより好ましい。

【0053】

水性インクに含まれる水溶性有機溶剤の量は、水性インク全質量に対して3~50質量%の範囲が好ましく、3~40質量%の範囲がより好ましい。また、本発明の水性インクに含まれる水の量は、10~90質量%の範囲が好ましく、30~80質量%の範囲がより好ましい。

【0054】

また、水性インクのpHは5~10の範囲が好ましい。pHをこの範囲とすることで、前記グラフト共重合体からなる分散剤の溶解性を向上させ、保存安定性を向上させることができる。しかも、水性インクが適用される装置（例えばインクジェット記録装置）の部

材の腐食を抑制することもできる。

【0055】

水性インクのpH調整には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、及びクエン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸等の鉱酸等がpH調整剤として用いることができる。

【0056】

本発明の水性インクは、上記の各成分を混合して分散させることで得られる。上記の各成分をそのまま、或いは必要に応じて乾燥防止剤やその他の添加剤を添加して、水性媒体で希釈してインクジェット記録用インク、水性ボールペンやマーカーペンなどの筆記用具の水性インクに使用することができる。この場合、インクジェットノズルやペン先が乾燥により目詰まりするのを防ぐために、上記の水溶性有機溶剤のうち、低揮発性又は不揮発性の溶剤を添加するとよい。また、記録媒体への浸透性を高めるためには、揮発性の溶剤を添加するとよい。特にインクジェット記録用水性インクに使用する場合は、インクに適度な表面張力を持たせるために、界面活性剤を添加することも好ましい。

【0057】

分散させる際に使用される分散機としては、ボールミル、ロールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラnder、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0058】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

本実施形態の分散剤によれば、分散質を水性媒体等へ安定に分散させることができる。水性インクの場合、分散質である顔料などの着色剤を水性媒体へ安定に分散させることができる。これは分散剤を構成するグラフト共重合体の主鎖と側鎖とが夫々独立した役割を持つことによって、顔料吸着能と分散媒への親和能とがお互い干渉しあわないために、夫々の性能を最大限発揮できるためであろうと推測される。

【実施例】

【0059】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、以下の各例における「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

【0060】

(実施例1)

<マクロモノマーの合成>

攪拌機、空気導入管及び温度計を備えたガラスフラスコに、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（商品名「プレマーPE200」、日本油脂製）を100g（0.36モル当量）、無水コハク酸を36g（0.36モル）仕込み、空気をバブリングしながら、反応容器内温度を100℃に保ち、5時間反応させ、 ω 位にカルボキシル基を有し、骨格がポリエチレンオキサイドである α 、 β -エチレン性不飽和二重結合有するマクロモノマー1を得た。テトラヒドロフランを溶離液として用いたGPC法により共重合体の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で、重量平均分子量（以下、 M_w と略記する）は550であった。

尚、プレマーPE200は日本油脂の登録商標である。

【0061】

<共重合体の合成>

その後、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えたガラスフラスコに、上記マクロモノマー1を80g、スチレンを20g、メチルエチルケトン400gを仕込み、窒素気流下、反応容器内温度を78℃に保ちながら、アゾビスイソブクロニトリル（AIBN）9gを投入して7時間重合させ、共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分20%）を得た。続いて、共重合体のメチルエチルケトン溶液に、該共重合

体が有するカルボキシル基と等量の水酸化カリウム及びイオン交換水を加えて中和した。そして、減圧下に脱溶剤してメチルエチルケトンを留去し、共重合体 1 (Mw: 7600) の水溶液 (固形分 20%) を得た。

【0062】

<水性インクの調製>

上記共重合体 1 の水溶液 (固形分 20%) 15 部、カーボンブラック (デグサ製 FW-18) 15 部、イオン交換水 70 部を混合し、10 分間のプレミキシングの後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機: サンドグラインダー (五十嵐機械製)

粉碎メディア: ジルコニウムビーズ (0.3 mm)

粉碎メディアの充填率: 50% (体積)

粉碎時間: 3 時間

上記の分散処理の後、遠心分離処理 (12,000 RPM, 20 分間) を行って粗大粒子を除去して得られる分散液 40 部に、グリセリン 5 部、ジエチレングリコール 15 部、2-ピロリドン 2 部及びイオン交換水 38 部を混合し、ジエチルエタノールアミンで pH が 8~10 になるように調整し、ポアサイズ 5.0 μ m のメンブランフィルターを用いて濾過し、目的とする水性インク 1 を得た。

【0063】

(実施例 2)

原料をポリカプロラクトン変性モノメタクリレート (商品名「ブラクセル FM1」、ダイセル化学工業製) 100 g (0.40 モル当量)、無水コハク酸を 40 g (0.40 モル) に変更し、その他は実施例 1 と同様に操作して、 ω 位にカルボキシル基を有し、骨格がポリカプロラクトンである α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するマクロモノマー 2 (Mw: 600) を得た。

尚、ブラクセル FM1 はダイセル化学工業 (株) の登録商標である。

その後、実施例 1 において共重合体の合成に使用するマクロモノマー 1 をマクロモノマー 2 に変更し、共重合体 2 (Mw: 8000) の水溶液を得た。さらに、実施例 1 と同様に操作して水性インク 2 を得た。

【0064】

(実施例 3)

攪拌機、滴下ロート、還流冷却器、温度計を備えたガラスフラスコに、アクリル酸 14 部、p-トルエンスルホン酸 1 水塩 8 部及び重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0.08 部を仕込み、反応容器内温度を 80℃ に保ちながら、 ϵ -カプロラクトン 114 部を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後さらに 2 時間同温度で反応させ、 ω 位にカルボキシル基を有し、骨格がポリカプロラクトンである α , β -不飽和二重結合を有するマクロモノマー 3 (Mw: 400) を得た。

その後、実施例 1 において共重合体の合成に使用するマクロモノマー 1 をマクロモノマー 3 に変更し、共重合体 3 (Mw: 7500) の水溶液を得た。さらに、実施例 1 と同様に操作して水性インク 3 を得た。

【0065】

(比較例 1)

実施例 1 において共重合体の合成に使用するマクロモノマー 1 の代わりにポリエチレングリコールモノメタクリレート 80 g (商品名「プレナー PE200」、日本油脂製) に変更し、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えたガラスフラスコに、スチレン 20 g、メチルエチルケトン 400 g を仕込み、窒素気流下、反応容器内温度を 78℃ に保ちながら、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 9 g を投入して 7 時間重合させ、共重合体のメチルエチルケトン溶液を得た。続いて、共重合体のメチルエチルケトン溶液にイオン交換水を加え、減圧下に脱溶剤してメチルエチルケトンを留去し、共重合体 4 (Mw: 9000) の水溶液を得た。さらに、実施例 1 と同様に操作して水性インク 4 を得た。

【0066】

(比較例2)

実施例1において共重合体の合成に使用するマクロモノマー1の代わりに、ポリカプロラクトン変性モノメタクリレート80g(商品名「ブラクセルFM1」、ダイセル化学工業製)に変更し、それ以外は実施例1と同様に操作して共重合体5(Mw:9000)のメチルエチルケトン溶液を得た。しかし、この共重合体を水溶化することはできなかった。

【0067】

(比較例3)

実施例1において共重合体の合成に使用するマクロモノマー1の代わりに、メタクリル酸80gに変更し、それ以外は実施例1と同様に操作して共重合体6(Mw:8500)の水溶液を得た。さらに、実施例1と同様に操作して水性インク5を得た。

【0068】

(評価)

上記各例で得られた水性インクについて、下記(a)～(d)の項目に関して評価を行った。その結果を表1に示す。

【0069】

(a) 水性インクの粒径

得られた水性インクに水を加えて100倍に希釈を行った後、「マイクロトラックUP A250」(日機装製)を用いて、水性インクの粒径を測定した。

【0070】

(b) 水性分散体の分散安定性

得られた水性インクを密閉状態で60℃6ヶ月間放置した後、顔料粒子の凝集及び増粘が発生したモノを不良「×」、発生しなかったものを良「○」とそれぞれ評価した。

【0071】

(c) 印字濃度

マイクロバブルジェットプリンタ(キヤノン製 型番BJ-10VL)を用いてPPC用再生紙(日本加工製紙製)にベタ印字を行った。そして、室温にて24時間自然乾燥させた後の印字の光学濃度をマクベス濃度計RD918(マクベス社製)で測定した。尚、マイクロバブルジェットプリンタはキヤノン株式会社の登録商標である。

【0072】

(d) 画質特性

黒ベタ画像印刷時に画像濃度ムラ・白スジの発生状況を、発生のないものを○、僅かに認められるものを△、明らかに認められるものを×とした。

【0073】

【表1】

	体積平均粒子径(nm)	分散安定性	印字濃度	画質特性
実施例1	100	○	1.40	○
実施例2	95	○	1.41	○
実施例3	97	○	1.39	○
比較例1	98	×	1.18	○
比較例2	—	—	—	—
比較例3	190	×	1.09	×

—: 評価不能

【0074】

表 1 に示すように、実施例の水性インクは比較例の水性インクに比べて良好な結果が得られた。これは各実施例で使用した分散剤（グラフト共重合体）の分散安定性が比較例のものに比べて優れるためだと考えられる。比較例 2 は分散剤自身の水溶化ができず、評価できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の分散剤を水性インク用とした場合、長期間に亘って分散質である顔料の凝集やインクの増粘が認められず、印字物の画質濃度も高く、画質特性も優れており、インクジェット記録用水性インクとして極めて有用である。その他、本発明の分散剤は、無機顔料用分散剤、泥土用の掘削泥水分散剤、モルタル用分散剤、スケール分散剤、洗剤ビルダー分散剤としても実用的な保存安定性が期待でき有用である。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 顔料などの分散質の分散性に優れ、且つ水性媒体などの分散媒中で長期に亘って安定的に分散状態を維持し得るグラフト共重合体からなる分散剤及び当該分散剤を含有する水性インクを提供する。

【解決手段】 グラフト側鎖がその分岐点の他端にのみイオン性官能基を有し、主鎖は疎水性単量体を必須成分とし、所望によりその他の共重合可能な単量体を構成成分とするグラフト共重合体からなる分散剤、及び当該分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インク。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-372143
受付番号	50301811092
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年11月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月31日

特願 2 0 0 3 - 3 7 2 1 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 3 4]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 1 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号

氏 名

東亜合成株式会社